

DOI:10.3969/j.issn.1674-1951.2020.04.002

超声-微波法制备熔盐纳米复合材料试验研究

Experimental study on preparation of a molten salt nanocomposite by
ultrasonic dispersion and microwave method

张晓盼, 鹿院卫*, 于强, 宋维龙, 吴玉庭

ZHANG Xiaopan, LU Yuanwei*, YU Qiang, SONG Weilong, WU Yuting

(北京工业大学 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)
(MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Beijing Key Laboratory of Heat Transfer
and Energy Conversion, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

摘 要: 为提高熔盐的比热容, 将平均粒径为 20 nm 的 SiO_2 纳米粒子以 1% 质量分数添加到自主研发的四元混合硝酸盐中, 采用超声-微波法, 得到低熔点熔盐纳米复合材料。采用同步热分析仪测量熔盐纳米复合材料的比热容。试验结果表明, 微波干燥法可使熔盐纳米复合材料的比热容提高约 38.8%, 而常规干燥方法仅能使其比热容提高 19.4%。采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察熔盐纳米复合材料的微观结构, 发现固体熔盐表面形成了类似链状的特殊纳米结构。这种具有高比表面积和高表面能的特殊结构是比热容提升的关键。此外, 采用微波干燥法还可以提高熔盐纳米复合材料的制备效率。

关键词: 蓄热材料; 熔融盐; 纳米粒子; 微波干燥; 纳米结构; 比热容

中图分类号: TK 512+.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-1951(2020)04-0012-05

Abstract: In order to increase the specific heat capacity of molten salt, a low-melting-point molten salt nanocomposite was obtained through ultrasonic dispersion and microwave method, by doping SiO_2 nanoparticles with an average size of 20 nm into the independently developed quaternary mixed nitrates. The mass concentration of SiO_2 was 1%. The specific heat capacity of molten salt nanocomposite was measured with a differential scanning calorimeter (DSC). The experimental results showed that the specific heat capacity of nanocomposite could be enhanced by about 38.8%, which was much higher than that of nanocomposite prepared by traditional drying method which can be increased by only 19.4%. The microstructure characterization of the molten salt nanocomposite was analyzed by a scanning electron microscope (SEM), which showed that the special nanostructure (resembling chain-like nanostructure) formed on the surface of the solid salt who was dried by microwave. The special nanostructure with large specific surface area and high surface energy can enhance the specific heat capacity. Furthermore, the microwave drying can improve the preparation efficiency of the molten salt nanocomposite.

Keywords: heat storage material; molten salt; nanoparticles; microwave drying; nanostructure; specific heat capacity

0 引言

聚光式太阳能热发电是一种应用广泛的太阳能热发电技术, 它可以将太阳能转化为高温热能, 进而通过朗肯循环转化为电能。太阳能的间歇性使蓄热成为提高太阳能热发电效率的关键环节^[1]。熔盐因具有熔点低、操作温度范围宽、蒸汽压低、黏

度低、化学稳定性好、成本低、环境友好等优点, 成为了聚光式太阳能热发电系统较为理想的传热、储能介质^[2-3]。在太阳能蓄热系统中, 蓄热材料的比热容是一个重要参数, 它决定了在一定质量的蓄热材料中储存热量的多少。然而熔盐的比热容通常比较低 (低于 $2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$), 会导致储热装置的尺寸过大、成本增加^[4]。研究表明, 向熔盐中加入少量纳米粒子 (质量分数小于 1%) 得到稳定的悬浮液, 可有效提高熔盐的比热容^[4]。Shin D 等人^[5]将质量分数为 1% 的 SiO_2 纳米粒子分散在碳酸锂和碳酸钠 ($\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$) 共晶盐中, 其比热容较未添加时提高了 20.0%。Tiznobaik H 等^[6]向共晶碳酸盐中加

收稿日期: 2020-03-18; 修回日期: 2020-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51576006); 青海省科技计划项目 (2017-GX-A3); 国家重点研发计划项目 (2017YFB0903603); 国家自然科学基金国际合作与交流项目 (51811530308)

入质量分数1%的 SiO_2 纳米粒子,发现纳米流体的比热容增加了25.0%。Banerjee D等^[7]在熔盐纳米复合材料中添加 SiO_2 纳米粒子,发现熔盐比热容提高了5.0%~15.0%。Ho M X等^[8]向Hitec盐($\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$)中添加 Al_2O_3 纳米粒子,发现当 Al_2O_3 质量分数为0.063%时比热容提升19.9%。近年来,越来越多的研究报道证实,在硝酸盐中加入适量纳米粒子可以显著提高熔盐的比热容^[9-17],但是不同的制备方法对比热容的提升效果不同。

目前熔盐纳米复合材料的制备主要采用“两步法”:首先将纳米粒子加入到去离子水中超声分散一段时间,形成均匀的纳米流体水溶液,然后将熔盐加入到纳米流体水溶液中进一步超声分散,最后将水分蒸干形成熔盐纳米复合材料^[18]。在制备过程中,蒸干水分的方法多种多样。研究人员通常用热盘或干燥箱进行蒸发,但这是一个非常耗时的过程,例如,在200℃下要将200 mL去离子水通过热盘完全蒸干需要3 h;在180℃下将200 mL去离子水通过干燥箱完全蒸干则需要4 h^[18-20]。这是因为在传统的加热方式中,传热与传质的方向相反,导致蒸发过程缓慢。制备效率低下会使熔盐纳米复合材料的批量生产受限。

微波加热是一种传热快、热效率高的干燥方法。在微波加热过程中,水作为主要的介电质在交变磁场作用下发生快速的转向运动,而水分子对纳米粒子的碰撞会引起粒子的剧烈运动。所以相对于传统干燥方式,微波干燥过程中的纳米粒子运动更加剧烈,因而粒子的分散更均匀^[21]。目前,微波干燥技术已广泛应用于各种复合材料的制备,如Zhang Zhenguo等^[22]人通过微波干燥法制备了石蜡/膨胀石墨复合相变材料,但关于微波干燥制备熔盐纳米复合材料的研究较少,因此有必要分析微波加热对熔盐纳米复合材料比热容的影响。

在本研究中,采用超声(分散)-微波(干燥)法制备熔盐纳米复合材料,研究复合材料在不同超声分散时间下的比热容,优选出最佳的制备条件。

1 复合材料比热容试验

1.1 熔盐纳米复合材料的制备

(1)基盐制备。将4种硝酸盐按比例均匀混合,使用高温熔融法加热熔化,待熔盐冷却后得到低熔点的四元混合硝酸盐,使用超微粉碎机将其研磨成粉末作为基盐^[23]。

(2)基盐与纳米粒子混合。研究表明,向熔盐中添加平均粒径20 nm、质量分数1%的纳米粒子可得到分散良好的纳米熔盐,并可显著改善了熔盐的

热物性^[5-7]。故本试验选用平均粒径20 nm的 SiO_2 纳米粒子,以1%的质量浓度与基盐溶解在去离子水中得到混合水溶液(SiO_2 溶解度为12 mg/100 mL)。

(3)熔盐纳米流体的制备。将掺杂了 SiO_2 纳米粒子的混合水溶液置于超声震荡仪中使用45 kHz的超声波进行震荡。经过不同时间的超声分散(0, 50, 70, 150 min),试验制备出了纳米流体样品1, 2, 3, 4。采用比较法分析不同超声时间下微波干燥与干燥箱干燥^[18]对熔盐纳米复合材料比热容的影响。

(4)熔盐纳米复合材料的制备。将纳米流体置于微波炉中蒸干水分。各样品的水分蒸发时间约为4 min,与传统干燥方法相比制备效率大大提高。将制备好的熔盐纳米复合材料样品置于80℃的干燥箱中干燥保存,等待测量比热容。

1.2 比热容测量

使用同步热分析仪(DSC,德国NETSCH, STA-449F3型)测量样品比热容。将10~15 mg固相样品置于密封的铝盘中,在氮气气氛下进行热循环。在每个热循环开始时,将样品在40℃持续15 min以稳定热信号,然后以10℃/min的固定速率升温至520℃,在520℃恒温10 min,以确保基线稳定。

1.3 微观结构分析

为了探讨熔盐纳米复合材料比热容增强的原因,采用扫描电镜(日本HITACHI, SEM SU3500型)观察固相熔盐纳米复合材料和基盐的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 熔盐纳米复合材料的比热容

为了验证DSC测量的准确性,首先对基盐的比热容进行了测量,随后将其与文献[23]中的数据进行比较,结果显示,基盐的平均比热容约为1.547 J/(g·K),标准偏差为0.01,与文献[23]中的数据1.536 J/(g·K)符合较好。基盐和熔盐纳米复合材料在200~350℃多次测量的平均比热容见表1。

试验结果表明,在熔盐中加入一定质量分数的纳米粒子,可以提高比热容。在本研究中,超声分散时间为50 min时比热容提升程度最大,熔盐纳米复合材料的平均比热容为2.147 J/(g·K),相比于基盐提高了38.8%;而分散时间为150 min时,平均比热容仅提高了12.6%。

图1为基盐和熔盐纳米复合材料在不同超声分散时间下采用微波干燥的材料比热容随温度变化的曲线:样品比热容(c_p)均随温度(t , 200℃ $\leq t \leq$ 350℃)的升高而增大;不同超声分散时间下,温度对比热容的影响不同。

图2显示了样品2重复测量3次比热容随温度

表 1 熔盐纳米复合材料与基盐的平均比热容

Tab. 1 Average specific heat capacities of base salt and the nanocomposite

项目	基盐	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
测量 1/[J·(g·K) ⁻¹]	1.545	1.642	2.142	1.956	1.791
测量 2/[J·(g·K) ⁻¹]	1.538	1.618	2.136	1.878	1.712
测量 3/[J·(g·K) ⁻¹]	1.559	1.614	2.163	1.865	1.723
平均值/[J·(g·K) ⁻¹]	1.547	1.625	2.147	1.900	1.742
提高率/%	—	5.0	38.8	22.8	12.6
标准偏差	0.01	0.02	0.01	0.05	0.04

的变化。由高度重合的曲线可以看出,样品 2 的比热容测量具有很好的重复性,经拟合,其比热容

$$c_p = 2.015 + 3.285 \times 10^{-4}t \quad (1)$$

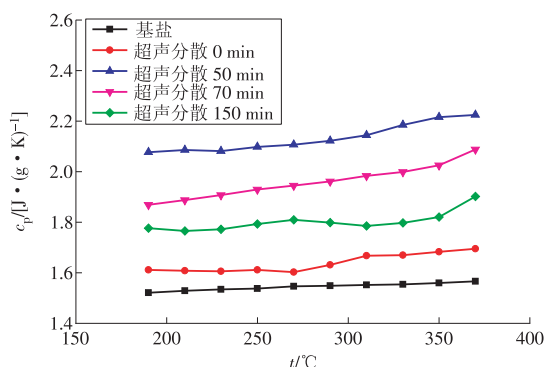


图 1 不同超声分散时间下材料比热容随温度的变化
Fig. 1 The specific heat capacity of materials varying with temperature in different dispersion time

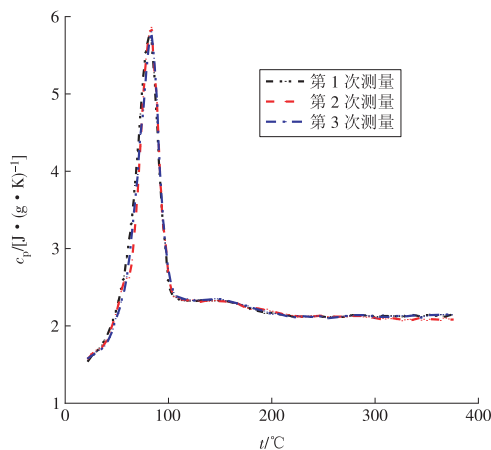


图 2 样品 2 比热容随温度的变化
Fig. 2 Sample 2 specific heat capacity varying with temperature

图 3 为干燥箱干燥法与微波干燥法对比热容的提升率对比图。与文献[18]的结果相比,使用微波干燥法制备的熔盐纳米复合材料比热容明显高于干燥箱干燥法。超声震荡 50 min 时,干燥箱干燥法制备的熔盐纳米复合材料的比热容较基盐提高了约 19.4%,而微波干燥法的比热容提高率高达 38.8%。当超声波作用时间进一步增加时,由于纳

米粒子的再次团聚使 2 种干燥方法制备的样品比热容提高率减小,其中干燥箱干燥法减小得更多。在超声波分散时间为 150 min 时,干燥箱干燥法的比热容相比于基盐降低 11.9%,而微波干燥法的比热容提高了 12.6%。受微波加热的影响,即使超声分散时间为 0 min 时,微波干燥法也使熔盐纳米复合材料的比热容增加了 5.0%。由此可以进一步说明,微波干燥比干燥箱干燥更具优势。

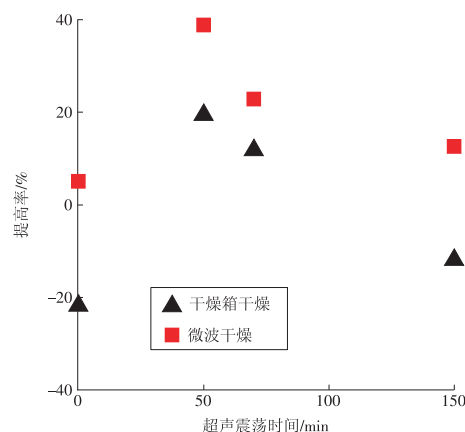


图 3 干燥箱干燥与微波干燥比热提高率对比
Fig. 3 Increase rates of nanocomposite specific heat capacity preparing by drying oven and microwave oven

在利用干燥箱干燥法制备熔盐纳米复合材料的过程中,传热方向(从熔盐外部到熔盐内部)与传质方向(从熔盐内部到熔盐外部)相反,因此干燥过程耗时较长。在微波干燥过程中,水由内到外进行加热,压力梯度与温度梯度一致,水分得以迅速蒸发。因此,采用微波干燥法制备熔盐纳米复合材料可以极大提高制备效率。

2.2 熔盐纳米复合材料微观结构分析

为了探究熔盐纳米复合材料比热容提高的原因,采用扫描电镜对基盐和复合材料的微观结构进行观察分析(如图 4—5 所示)。

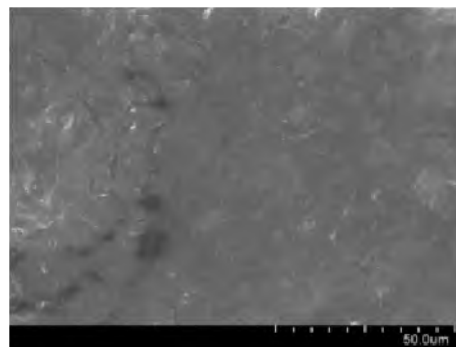


图 4 基盐图像

Fig. 4 SEM image of base salt

从图 4—5 中可以看出,基盐表面平坦光滑,而熔盐纳米复合材料表面有明显的链状结构。由于

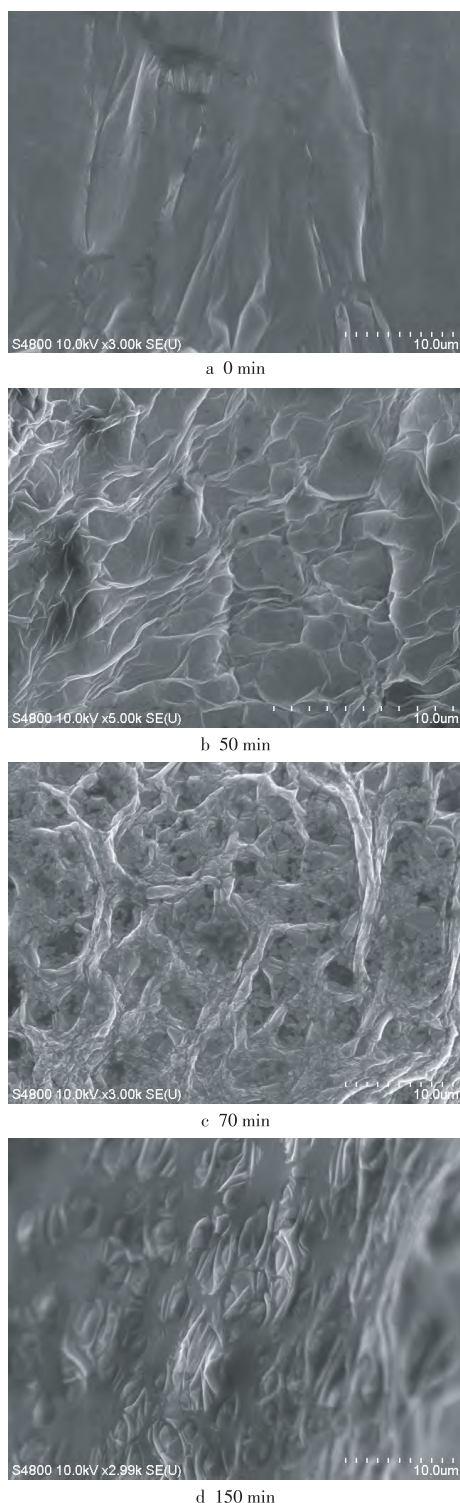


图5 不同超声分散时间的样品表面微观结构
Fig. 5 SEM images at different dispersion time

超声波分散的时间不同,最终得到的熔盐纳米复合材料微观结构有所不同:超声分散时间为0 min时,材料表面链状结构较为粗壮且数量稀少;超声分散增加至50 min时,链状结构变得更为细密,这时熔盐纳米复合材料比热提高率从5.0%提高至38.8%(见表1);当超声分散时间增加至70 min时,纳米粒子出现二次团聚现象,此时链状结构在数量和密度上都有所减小,熔盐纳米复合材料比热容提高率减

小至22.8%;超声分散时间增加到150 min时,纳米粒子二次团聚现象更加严重,链状结构更加短小,熔盐纳米复合材料比热提高率仅为12.6%。

通过对比发现,熔盐纳米复合材料比热容与其表面微观结构有很大关系。其微观结构表面链状结构越细密,比热容提升程度越大。另外,纳米粒子在熔盐中的分散程度也决定了比热容的大小。在超声波和微波的双重作用下,纳米粒子在熔盐中分散得更均匀,这有利于生成细密的纳米结构。

当纳米熔盐水溶液置于微波炉中加热时,微波加热程度主要取决于材料的介电常数,如果材料的介电常数较大,加热效率会更高。水的介电常数约为78.54^[21],而SiO₂的介电常数仅为4.40^[24]。微波加热的选择性使介电常数较低的纳米粒子表面温度低于周围去离子水温度,形成明显的温度梯度。温度梯度产生热泳现象,使OH⁻吸附在纳米粒子表面,改变粒子表面电性^[9]。另一方面,为保持静电平衡,纳米粒子表面吸引基盐中的Ca²⁺,K⁺,Na⁺,Li⁺等阳离子,因静电力的不同在粒子表面形成阳离子间的浓度梯度。熔盐在二次结晶过程中,晶格以纳米粒子为核心生长并逐渐远离粒子表面,粒子表面阳离子浓度梯度的存在使晶格生长,最终成为具有特殊形态的结构^[25]。这些结构增大了熔盐纳米复合材料比表面积,相对于较为光滑的基盐表面,这些纳米结构界面热阻显著增加,因而可以储存更多的热量,提高熔盐比热容^[9,26]。

3 结论

本文以自主研发的低熔点四元混合硝酸盐为基盐,通过超声(分散)-微波(干燥)法向基盐中添加平均粒径为20 nm的SiO₂纳米粒子制备熔盐纳米复合材料,并对其比热容和微观结构进行研究。

(1)对比不同超声分散时间下熔盐纳米复合材料的比热容,发现超声分散时间为50 min时,平均比热容为2.147 J/(g·K),比基盐提高了38.8%。

(2)在“两步法”制备熔盐纳米复合材料过程中采用微波干燥技术代替干燥箱干燥极大提高了制备效率。通过分析比热容发现微波干燥制备的熔盐纳米复合材料比热容提升程度更大。

(3)熔盐纳米复合材料表面形成大量链状纳米结构,这些结构具有较大的比表面积和表面能,有利于提高熔盐纳米复合材料的比热容。

参考文献:

- [1]吴玉庭,任楠,马重芳.熔融盐显热蓄热技术的研究与应用进展[J].储能科学与技术,2013,2(6):586-592.

- WU Yuting, REN Nan, MA Chongfang. Research and application of molten salts for sensible heat storage[J]. Energy Storage Science and Technology, 2013, 2(6): 586–592.
- [2] HERRMANN U, KELLY B, PRICE H. Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants [J]. Energy, 2004, 29(5–6): 883–893.
- [3] PRICE H, ECKHARD Lüpfert, KEARNEY D, et al. Advances in parabolic trough solar power technology [J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2002, 124(2): 109–125.
- [4] JO B, BANERJEE D. Thermal properties measurement of binary carbonate salt mixtures for concentrating solar power plants [J]. Journal of Renewable & Sustainable Energy, 2015, 7(3): 033121.
- [5] SHIN D, BANERJEE D. Enhanced specific heat of silica nanofluid [J]. Journal of Heat Transfer, 2011, 133(2): 024501.
- [6] TIZNOBAIK H, SHIN D. Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 57(2): 542–548.
- [7] SHIN D, BANERJEE D. Enhanced thermal properties of SiO_2 nanocomposite for solar thermal energy storage applications [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 58: 898–902.
- [8] HO M X, PAN C. Optimal concentration of alumina nanoparticles in molten Hitec salt to maximize its specific heat capacity [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 57: 174–184.
- [9] DUDDA B, SHIN D. Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2013, 53: 37–42.
- [10] TIZNOBAIK H, BANERJEE D, SHIN D. Effect of formation of “long range” secondary dendritic nanostructures in molten salt nanofluids on the values of specific heat capacity [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 58: 342–346.
- [11] SHIN D, BANERJEE D. Effects of silica nanoparticles on enhancing the specific heat capacity of carbonate salt eutectic (work in progress) [J]. International Journal of Solids and Structures, 2010(2): 25–31.
- [12] SEO J, SHIN D. Size effect of nanoparticle on specific heat in a ternary nitrate ($\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$) salt eutectic for thermal energy storage [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 102: 144–148.
- [13] LU Mingchang, HUANG Chienhsun. Specific heat capacity of molten salt-based alumina nanofluid [J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8(1): 292.
- [14] ANDREU-CABEDO Patricia, ROSA Mondragon, LEONOR Hernandez, et al. Increment of specific heat capacity of solar salt with SiO_2 nanoparticles [J]. Nanoscale Research Letters, 9(1): 582.
- [15] MANILA Chieruzzi, CERRITELLI Gian F, ADIO Miliozzi, et al. Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage [J]. Nanoscale Research Letters, 8(1): 448.
- [16] DEVARADJANE R, SHIN D. Enhanced heat capacity of molten salt nano – materials for concentrated solar power application [C]//Proceedings of the ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, Houston, USA, 2013: 269–273.
- [17] JO B, BANERJEE D. Enhanced specific heat capacity of molten salt-based nanomaterials: Effects of nanoparticle dispersion and solvent material [J]. Acta Materialia, 2014, 75(9): 80–91.
- [18] ZHANG Ludi, CHEN Xia, WU Yuting. Effect of nanoparticle dispersion on enhancing the specific heat capacity of quaternary nitrate for solar thermal energy storage application [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2016, 157: 808–813.
- [19] QIAO G, LASFARGUES M, ALEXIADIS A, et al. Simulation and experimental study of the specific heat capacity of molten salt based nanofluids [J]. Applied Thermal Engineering, 2016.
- [20] SANG Lixia, LIU Tai. The enhanced specific heat capacity of ternary carbonates nanofluids with different nanoparticles [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 169: 297–303.
- [21] 祝圣远, 王国恒. 微波干燥原理及其应用 [J]. 工业炉, 2003, 25(3): 42–45.
- ZHU S, WANG G. Principle and Application of Microwave Drying [J]. Industrial Furnace, 2003, 25(3): 42–45.
- [22] ZHANG Zhengguo, ZHANG Ni, PENG Jing, et al. Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/expanded graphite composite phase change material [J]. Applied Energy, 2012, 91(1): 426–431.
- [23] REN Nan, WU Yuting, MA Chongfang. Preparation and thermal properties of quaternary mixed nitrate with low melting point [J]. Energy Materials & Solar Cells, 2014, 127(4): 6–13.
- [24] WAN Zian, GAO Fei, WANG Hui, et al. Research progress of the preparation of materials by microwave heating technology [J]. Modern Chemical Industry, 2017.
- [25] SONG Weilong, LU Yuanwei, WU Yuting, et al. Effect of SiO_2 nanoparticles on specific heat capacity of low-melting-point eutectic quaternary nitrate salt [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2018, 179: 66–71.
- [26] FREDERIKSE H P R. Permittivity (dielectric constant) of inorganic solids [J]. Crc Handbook of Chemistry & Physics.

(本文责编: 陆华)

作者简介:

张晓盼(1993—), 女, 河北石家庄人, 在读硕士研究生, 主要研究纳米熔盐的热物性 (E-mail: xiaopan05111@163.com)。

鹿院卫*(1971—), 女, 陕西蓝田人, 教授, 博士生导师, 工学博士, 从事可再生能源利用及中高温传热储热储能技术研究方面的工作 (E-mail: luyuanwei@bjut.edu.cn)。